

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 8 0 8 1
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 6 8 0 8 1]

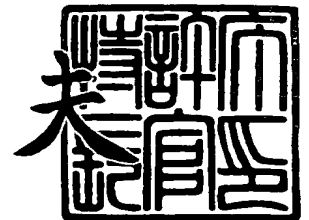
出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 1 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 0300229

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/10

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリアおよびそれを用いた静電潜像現像剤並びにプロセスカートリッジ

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 今橋 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山口 公利

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 田中 元治

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 小番 昭宏

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 高橋 宏明

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用キャリアおよびそれを用いた静電潜像現像剤並びにプロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が、(i) N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と、(ii) 少なくとも、シラノール基および／または加水分解可能な基を有し該 N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能なシリコン樹脂を含む樹脂と、(iii) 一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物、との混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【請求項 2】 前記一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物がヒドロキシ基またはメトキシ基またはエトキシ基の少なくとも 1 つの基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 3】 前記ポリアミド樹脂がメトキシ化率 20～70 mol % の N-メトキシメチル化ポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 4】 前記被覆層中に触媒として沸点が 100℃以上である固体有機酸を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 5】 前記被覆層中にメチロールメラミンを含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 6】 前記被覆層中にメチロールベンゾグアニミンを含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 7】 さらにフェノール樹脂による架橋成分を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項 8】 印加電界 50 V/mm における電気抵抗率 R の $\log R$ が 1.4 Ω cm 以上であり、250 V/mm における電気抵抗率 R の $\log R$ が 1.6 Ω

cm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項9】 前記被覆層中に比抵抗が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ の低抵抗物質を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項10】 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする請求項9に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項11】 前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項12】 前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子がSi、Ti、Alのいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項11に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項13】 前記被覆層中の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の5～70%の範囲であることを特徴とする請求項12に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項14】 前記キャリアの重量平均粒径 D_w が $2.5 \sim 4.5 \mu\text{m}$ であり、該キャリア中の $4.4 \mu\text{m}$ よりも小さい粒径を有する粒子の含有割合が70重量%以上で、 $2.2 \mu\text{m}$ よりも小さい粒径を有する粒子の含有割合が7重量%以下であり、かつ該キャリアの重量平均粒径 D_w と個数平均粒径 D_p との比 D_w/D_p が $1.00 \sim 1.30$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項16】 感光体と、該感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、該感光体の表面に形成される静電潜像を請求項15に記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、前記感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法に用いられる二成分現像現像剤に用いられる静電潜像現像用キャリア、それを用いた静電潜像現像剤、およびプロセスカートリッジに関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

近年、電子写真方式を用いるプリント装置は急速にカラー化が進み、また、そのプリント速度の高速化が進んでいる。

従来から、二成分現像法は高速なプリントに適し、非磁性トナーの取り扱いが容易なため、フルカラー画像の形成装置にも広く利用されてきた。しかし、フルカラープリント装置は装置内に複数の現像装置を備える必要があり、モノクロ機に比べ、装置が大型化し、重量が大きくなるなどの欠点があった。特に二成分現像装置は、一成分現像装置に比べ、トナーとは別に現像剤の収納容積と、その攪拌機構を具備する必要がある、現像ユニットの小型化のためには、現像剤量の少量化が必須であった。

【0 0 0 3】

現像剤中のキャリアは現像装置内でトナーとの摩擦、スリーブやブレードなどの摺擦部材、規制部材やスクリー、パドルなどの攪拌搬送部材により機械的な摩擦や衝撃を繰り返し受けている。現像剤を少量化することは、プリント枚数あたりのトナーとキャリアの摩擦機会の増加、キャリアが現像部を通過する頻度の増加を意味し、結果として現像ユニット内のキャリアの疲労が急速に進行する。

【0 0 0 4】

プリント速度の高速化も相まって、キャリアの耐久性、特にキャリア表層の被覆層の高い耐摩耗性とトナーや他部材によるキャリア表面の汚染（スペント）を防ぎながら、長期間に渡って、速やかな帯電性を維持することが以前にもまして重要になってきている。

最近のデジタル複写機やプリンタでは負極性に帯電した感光体を用いて、ネガポジ現像を行なう場合が多く、負極性に帯電したトナーを用いる場合が多い。トナーを負に帯電するために、キャリア被覆層中に窒素を含有する有機化合物を含

有させる例が多く知られている。

【0005】

たとえば、シリコン樹脂にアミノシランカップリング剤を混合して用いる例や、ある種の酸アミドを内添する例、メラミン、グアナミンなどのアミノ化合物やその誘導体を内添する例、アミノ基を有するアクリルの共重合体などを被覆層に用いる例などである。

こうした窒素含有有機材料をコート材料として用いる例として、従来から、ポリアミドを用いる例が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

しかし、ナイロンに代表されるポリアミド樹脂は、一般にトナーに負帯電性を付与するには、好ましい材料であるが、その多くが溶媒溶解性に乏しいため、溶液を塗布するなど簡易な方法で層形成することが困難であったり、ポリアミド自体の耐摩耗性が充分でないなどの問題点もあった。

【0006】

そこで、ポリアミドを溶媒可溶化して用いる例として、アミド結合の水素原子をアルコキシ化、アルコキシアルキル化して用いる例が開示され（例えば、特許文献1～6参照。）、そうしたポリアミドを主鎖に有するグラフトポリマーを用いる例が開示されている（例えば、特許文献7、8参照。）が、主成分にこうしたポリアミドを用いた被覆層は被覆層の耐摩耗性において充分とはいえなかった。

また、N-メトキシメチル化ポリアミドを含有し、表面抵抗が $13\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが開示されており、ポリアミドを一部メトキシメチル化することによって、被覆層抵抗を低抵抗化することが開示されている（例えば、特許文献9参照。）が、残留メトキシ基によるキャリアの低抵抗化はメトキシ基の高い水親和性によりもたらされるものであり、帯電量の環境変動性、現像剤帯電量の保存低下が大きいなどの不具合があった。

【0007】

これらの問題を解決するために、N-アルコキシアルキル化ポリアミドと、少なくともシラノール基および／または加水分解可能な基を有するシリコンを含む1種類以上の該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能な樹脂を

含有するコート剤が検討されているが、コーティング時にキャリア同士の凝集が起こりやすく、コート上がり品の製品収率が悪いという不具合があった。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開昭 4 9 - 1 1 5 5 4 9 号公報（第 1 頁左下欄第 3 行目～第 6 行目の特許請求の範囲、第 2 頁右上欄第 1 9 行目～左下欄第 1 6 行目）

【特許文献 2】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～末行目の特許請求の範囲第 1 項）

【特許文献 3】

特開平 1 - 1 1 8 1 5 1 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～右上欄第 1 行目の特許請求の範囲第 1 項）

【特許文献 4】

特開平 4 - 1 8 8 1 6 0 号公報（第 1 頁左下欄第 4 行目～第 7 行目の特許請求の範囲、第 3 頁右上欄第 6 行目～第 1 2 行目、第 3 頁右下欄第 4 行目～第 1 4 行目）

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 2 0 1 8 9 4 号公報（第 2 頁第 1 欄第 1 行目～第 4 5 行目の特許請求の範囲）

【特許文献 6】

特許第 3 0 4 4 3 9 0 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 9 行目の請求項 1、第 3 頁第 5 欄第 8 行目～第 1 3 行目、第 3 頁第 6 欄第 2 行目～第 8 行目、第 3 頁第 6 欄第 1 9 行目～第 3 4 行目）

【特許文献 7】

特許第 2 8 3 5 9 7 1 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 頁第 1 1 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 5 欄第 4 1 行目～第 4 頁第 7 欄第 2 2 行目）

【特許文献 8】

特許第 2 8 3 5 9 7 2 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 1 0 行目の特許請求の範囲、第 3 頁第 6 欄第 1 3 行目～第 4 3 行目）

【特許文献 9】

特許第 2932192 号公報（第 1 頁第 1 欄第 1 行目～第 2 欄第 9 行目の特許請求の範囲、第 2 頁第 4 欄第 4 行目～第 3 頁第 6 欄第 7 行目、第 3 頁第 5 欄第 4 行目～第 6 欄第 3 行目）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記の課題を解決することにある。

すなわち、長期に渡り安定した帯電付与能力を有し、かつ、被覆層の耐摩耗性や、磁性を有する微粉体と被覆層との接着性に優れ、トナー組成物のスペントによる帯電変動のない静電潜像現像用キャリアを提供することにある。

また、帯電性の環境変動、放置帯電量低下を抑制し、さまざまな使用環境においても画像濃度変動、地肌汚れ、トナーによる機内汚染などの不具合がなく、良質な画像を得ることができる静電潜像現像用キャリアを提供することにある。

さらに、この静電潜像現像用キャリアを用いた静電潜像用現像剤、およびプロセスカートリッジを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば下記の構成をもって、上記の目的が達成される。

(1) 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が、(i) N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と、(ii) 少なくとも、シラノール基および／または加水分解可能な基を有し該 N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能なシリコン樹脂を含む樹脂と、(iii) 一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物、との混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

(2) 前記一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物がヒドロキシ基またはメトキシ基またはエトキシ基の少なくとも 1 つの基を有することを特徴とする前記第 (1) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(3) 前記ポリアミド樹脂がメトキシ化率 2 0 ~ 7 0 % の N - メトキシメチル化ポリアミド樹脂であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(4) 前記被覆層中に触媒として沸点が 1 0 0 ℃ 以上である固体有機酸を含有することを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(5) 前記被覆層中にメチロールメラミンを含有することを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(6) 前記被覆層中にメチロールベンゾグアナミンを含有することを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(7) さらにフェノール樹脂による架橋成分を含有することを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(8) 印加電界 5 0 V / mm における電気抵抗率 R の $\log R$ が 1 4 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、2 5 0 V / mm における電気抵抗率 R の $\log R$ が 1 6 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(9) 前記被覆層中に比抵抗が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗物質を含有することを特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(10) 前記低抵抗物質が導電性カーボンであることを特徴とする前記 (9) 項に記載の静電潜像現像用キャリア。

(11) 前記被覆層中に硬質微粒子を有することを特徴とする前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(12) 前記被覆層中の硬質微粒子が金属酸化物粒子であり、該金属酸化物粒子が Si、Ti、Al のいずれかの酸化物であることを特徴とする前記 (11) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(13) 前記被覆層の金属酸化物粒子の含有量が被覆層重量の 5 ~ 7 0 % の範囲であることを特徴とする前記 (12) に記載の静電潜像現像用キャリア。

(14) 前記キャリアの重量平均粒径 D_w が 2 5 ~ 4 5 μm であり、該キャリア

中の $44\ \mu\text{m}$ よりも小さい粒径を有する粒子の含有割合が 70 重量% 以上で、 $2\ \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が 7 重量% 以下であり、かつ該キャリアの重量平均粒径 D_w と個数平均粒径 D_p との比 D_w/D_p が $1.00 \sim 1.30$ の範囲にあることを特徴とする前記 (1) ~ (13) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリア。

(15) 前記 (1) ~ (14) のいずれかに記載の静電潜像現像用キャリアと静電潜像現像用トナーとからなることを特徴とする静電潜像現像剤。

(16) 感光体と、該感光体の表面を帯電させる帯電ブラシと、該感光体の表面に形成される静電潜像を前記 (15) に記載の静電潜像現像剤を用いて現像する現像部と、該感光体の表面に残存する現像剤を払拭するブレードとを具備することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、主鎖のアミド結合の水素原子をアルコキシアルキル化した、溶媒可溶化ポリアミド樹脂を用い、該ポリアミド樹脂の低級アルコール溶液と、該ポリアミド樹脂と反応性を有するシリコン樹脂を 1 種もしくは複数種、および一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1 ~ 4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物、さらに必要に応じて架橋を促進する触媒を混合溶解して調製したコート液を、磁性を有するキャリア芯材に塗布、乾燥し、加熱硬化することによって被覆層を形成する。

これによりポリアミドの優れた正帯電性を有し、特に、シラノールを含有するシリコンとを用いることで優れた被覆層強度とスペント性を有し、一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (n は 1 ~ 4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能のシラン化合物を用いることで製品収率が向上し、さらに帯電性の環境変動が少ない、静電潜像現像用キャリアを得ることができる。

【0012】

ここでいうポリアミド樹脂とは、一般的な、ジカルボン酸成分とジアミン成分

から得られるものや、各種のラクタムの開環縮重合によりなるポリアミド樹脂などである。

【0013】

本発明に用いられるポリアミド樹脂の例を示すと、例えばジアミンとしては1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタレンジアミン、1, 2-プロパレンジアミンなどの直鎖アルカンジアミン、分岐型アルカンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、トルエン-2, 5-ジアミン、N-フェニル-p-フェニルジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミンなどの芳香族ジアミン、カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン酸、マロン酸などの多価脂肪酸、芳香族ジカルボン酸、各種のアミノ酸などの縮重合体、これら複数種のモノマーからなる共重合体、また、各種のカプロラクタムの開環縮重合やアミノウンデカン酸などのアミノ酸の自己縮重合体、それら相互の共重合体などである。

【0014】

本発明において、ポリアミド樹脂のアルコキシアルキル化、たとえば、ポリアミド樹脂のメトキシメチル化の方法としては、蟻酸のようなポリアミド樹脂溶解可能な酸性雰囲気中、メタノールなどの低級アルコールの存在下で、ホルマリンと反応させることにより行なう。

ポリアミド樹脂の可溶化のためのアルコキシアルキル化処理は、アミド結合の活性水素の置換率にして20～70mol%程度がよい。これより少ない場合には、アルコール可溶性が乏しく、被覆層形成時に析出したり、被覆層形成後に偏析するなどの不具合がある。70mol%より多いと、被覆層密度が低下し、摩耗性が悪化する。金属酸化物粒子を添加した場合においても同様である。

【0015】

本発明において、アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂のアルコキシアルキル基としては、アルコキシのアルキル部分は炭素数1のアルキル基が、またアルキル部分は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

アルコキシアルキル基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシ-*n*-プロピル基、メトキシ-*i*-プロピル基、メトキシ-*n*-ブチル基、メトキシ-*i*-ブチル基、メトキシ-*t*-ブチル基等が挙げられる。

【0016】

こうして得られたメトキシメチル化ポリアミド樹脂等のアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂は、その反応比に応じてメタノールなど低級アルコールに対する溶解性が向上するため、キャリア表面に被覆層形成することが容易になる。また、該ポリアミド樹脂は未架橋の状態ではゴム弾性を示し、適当な酸触媒の存在下で加熱することにより、自己のメトキシ基と主鎖のアミド結合の活性水素との間で縮合することにより、架橋し硬度が増す。これをシラノール縮合性シリコーン樹脂と混合して、キャリア被覆層として塗布し、同じく酸触媒の存在下で加熱することにより、シリコーン樹脂とポリアミド樹脂間の相互の架橋構造を有する被覆層が形成される。

【0017】

本発明における反応可能な樹脂とは、ポリアミド樹脂中に有するメトキシ基等のアルコキシ基との縮合反応性を有する水酸基、アルキロール基、カルボキシル基や、活性水素を有するアミノ基などを有する樹脂をいう。代表的には熱硬化性を示す樹脂が用いられる。中でも、シリコーン樹脂はその被覆層強度とともに、得られる被覆層の表面エネルギーが低いことから、キャリアにトナーが付着、汚染する、いわゆるスペント性の抑制効果に優れている。用いるシリコーンとしては、シラノール基を有するシリコーン樹脂が用いられる。加熱によるシラノール基とポリアミド樹脂のメトキシ基等のアルコキシ基間の架橋とともに、ポリアミド樹脂の触媒として用いる有機酸とのエステルが生成し、残留の酸触媒による帯電性の負極性化が抑制される。

【0018】

被覆層の帯電量制御、および被覆層強度の向上の目的で、他の架橋型樹脂を混合させることも可能である。なかでもヘキサメチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミンに代表される、各種のアルキロールメラミン、およびそのアルキルエーテルなどの誘導体は、被覆層強度と高い帯電量とを同時に得られる

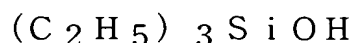
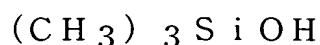
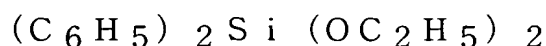
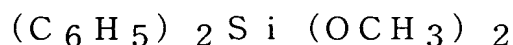
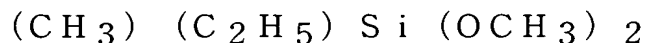
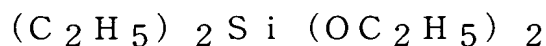
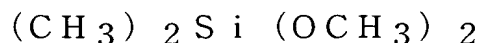
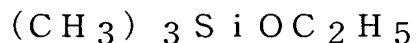
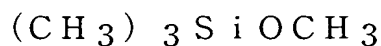
ため、好ましく用いられる。これにより、被覆層の帯電性を向上させ、かつさらに高い被覆層強度を得ることができる。被覆層強度の向上の目的で、微量のフェノール樹脂を含有させることも好ましい。これにより、ポリアミドの一部に架橋構造を設けることにより、さらに摩耗性に優れた被覆層が得られる。フェノール樹脂の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹脂中の 2～10 重量%以下であり、好ましくは 4～8 重量%である。2 重量%以下では被覆層強度の向上効果が得られず、10 重量%を超える場合、フェノールの負帯電性により、経時的な帯電性の低下が見られる。

【0019】

次に本発明で用いる、一般式 $C_n H_{2n+1} -$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物において、 Si 原子は $Si-C$ 結合により末端が一般式 $C_n H_{2n+1} -$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基である有機基に結合しており、さらに、1 個または 2 個の加水分解可能な基及び／または重縮合により架橋されうる基と結合している。後者の基としては、ヒドロキシ基またはメトキシ基またはエトキシ基であることが好ましい。

【0020】

本発明で用いる、一般式 $C_n H_{2n+1} -$ (n は 1～4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物の典型的な例としては、



等である。

【0021】

一般式 $C_n H_{2n+1}$ - (n は 1 ~ 4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物の含有量は好ましくは、最表層を形成する樹脂中の 0.1 ~ 20 重量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 重量% である。0.1 重量% 未満では帯電性が環境影響を受けやすく、また製品収率が低下しやすくなる。また、20 重量% を超える場合、被覆樹脂が脆くなりやすく、被覆層の耐摩耗性が低下する。

【0022】

本発明では、さらにこの被覆層中に金属酸化物粒子等の硬質微粒子を混合せしめることが好ましく、それによる補強効果により、その被覆層強度をいっそう強靱なものとすることができ、高い耐久性が得られる。被覆層中への金属酸化物粒子の導入は、たとえば、次のように行なう。

可溶化ポリアミド樹脂をメタノール中に、必要に応じて加熱しながら溶解する。

溶解した溶液に、金属酸化物粒子を混合し、ホモジナイザーのような分散装置を用いて均一に分散する。

該分散溶液を別途用意したシラノール縮合性シリコーン樹脂の非水溶媒溶液と混合、同様にホモジナイザーで攪拌し、適宜帯電調整剤、抵抗調整剤を混合し、キャリア芯材に塗布する。

【0023】

被覆層の十分な硬化を行なうために、酸性下で加温することが好ましいが、用いる酸触媒としては沸点が 100℃ 以上の固体有機酸をコート剤溶液に含有させることが好ましい。触媒の沸点が 100℃ 未満では、被覆層乾燥時に触媒の蒸発を伴い、架橋形成のための追加熱によって被覆層の硬化が充分に行なうことができない。中でも二塩基酸以上の多価カルボン酸化合物は好ましく用いられる。

被覆層の架橋温度において有効に作用する酸触媒を用いることで反応を十分な架橋反応を行なうことができる。

【0024】

酸触媒の例としては、乳酸、ラウリン酸、クロトン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、マレイン酸、イタコン酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ベンジルスルホン酸、トルエンスルホン酸などの代表的な有機酸、塩酸、硫酸、硝酸、次亜リン酸等の無機酸などを単独、もしくは、混合して用いることができるが、先の架橋反応を適切に進めるためには、少なくとも 1 種類の酸触媒が 100℃以上の沸点を持つものを選択すればよい。

【0025】

本発明において、(i) N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と、(ii) 少なくともシラノール基および／または加水分解可能な基を有し該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能なシリコン樹脂を含む樹脂と、(iii) 一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (nは1～4の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物との使用割合は、(i) N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂が 10～70 重量%、(ii) 少なくともシラノール基および／または加水分解可能な基を有し該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能なシリコン樹脂を含む樹脂が 30～90 重量%であることが好ましく、(iii) 一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (nは1～4の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物は (i)、(ii) の樹脂固形分量の合計に対して、0.1～15 重量%であることが好ましい。

【0026】

本発明に用いるアルコキシアルキル化ポリアミド樹脂は、非架橋状態ではその電気抵抗が低いため、画像形成時に地肌汚れや現像剤の帯電量の放置低下、温湿度による帯電量の変動などの不具合があるため、シリコン樹脂との架橋構造を形成するための加熱工程により、残留するメトキシ成分を十分に分解する必要がある。こうして得られるキャリアの電気抵抗率Rは50V/mmにおける $\log R$ が1.4以上1.7以下であり、250V/mmにおける電気抵抗率Rの $\log R$ が1.6以下が好ましく、また8以上が好ましい範囲である。電気抵抗率が上記範囲の場合、帯電性の環境変動、現像剤の放置帯電量低下を抑制することができる。

。50 V/mmにおける電気抵抗率 R の $\log R$ が14より小さいと放置時の帯電量低下が大きく、また、温湿度による帯電量の変動が大きい。また、250 V/mmにおける電気抵抗率の $\log R$ が16より大きいと、連続印刷時にキャリアのチャージアップによる画像濃度の低下が生じ好ましくない。

【0027】

キャリアの電気抵抗を適正にするために、キャリア被覆層中に導電性物質、特に比抵抗が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ の低抵抗物質を含有させることが可能である。ここでいう導電性物質とは、公知の導電性材料を用いることができる。導電性物質の例としてはたとえば、導電性 ZnO 、 Al 等の金属粉、各種の方法で作られた SnO_2 及び種々の元素をドーピングした SnO_2 、ホウ化物、例えば TlB_2 、 ZnB_2 、 MoB_2 、炭化ケイ素及び導電性高分子（ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリ（パラフェニレンスルフィド）、ポリピロール）などがあるが、最も好ましくは導電性のカーボンブラックである。カーボンブラックは広範囲に任意の電気抵抗値を得られるために好ましく用いられる。

【0028】

また、先に記述したように、被覆層の補強の目的で被覆層中に他の硬質な微粒成分を含有させることができる。なかでも金属酸化物、無機酸化物粒子は均一な粒子径で、かつ被覆層の成分であるポリアミド樹脂と高い親和性が得られ、著しい被覆層の補強効果を示すため、好ましく用いられる。

こうした微粒子としては、従来公知の材料を単独、もしくは、混合して用いることが可能であり、代表的にはシリカ、酸化チタン、アルミナなどがある。

【0029】

被覆層中に含有させる硬質微粒子の含有量として5～70重量%が好ましく、より好ましくは2～40重量%の範囲である。含有量は用いる微粒子の粒子径、比表面積によって、適切に選ばれるが、5重量%未満では被覆層の耐摩耗効果が発現しにくく、70重量%を超えると、微粒子の脱離が生じやすくなる。

【0030】

本発明で使用することができるキャリア芯材は、重量平均粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度のものであって、例えば、鉄、コバルトなどの強磁性体、マグネタイト、

ヘマタイト、L i 系フェライト、M n - Z n 系フェライト、C u - Z n 系フェライト、N i - Z n フェライト、B a フェライトなどの従来公知のものが使用できる。

【0 0 3 1】

本発明の被覆層の形成方法は、スプレードライ法、浸漬法、あるいはパウダーコーティング法など公知の方法が使用できる。

【0 0 3 2】

本発明のキャリアは、その重量平均粒径 D_w が $2.5 \sim 4.5 \mu m$ であり、該キャリア中の $4.4 \mu m$ よりも小さい粒径を有する粒子の含有割合が 70 重量%以上で、 $2.2 \mu m$ より小さい粒径を有する粒子の含有割合が 7 重量%以下であり、かつ該キャリアの重量平均粒径 D_w と個数平均粒径 D_p との比 D_w/D_p が $1.00 \sim 1.30$ であることが好ましい。

このような粒径及び粒径分布を有するキャリアは、さらに良質な画像を形成することができる。

【0 0 3 3】

次に、本発明に使用されるトナーとしては、バインダー樹脂としての熱可塑性樹脂を主成分とし、着色剤、微粒子、そして帯電制御剤、離型剤等を含むものである。また、一般公知の粉碎法、重合法等の各種のトナー製法により作製されたトナーを用いることができる。

バインダー樹脂としては、通常トナー用バインダー樹脂として用いられるものを全て使用することができ、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-*o*-クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブチレン共

重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

【0034】

ポリエステル樹脂としては、アルコール成分と酸成分との重縮合反応によって得られ、例えばアルコール成分としては、ポリエチレングリコール、ジエチルグリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオールなどのジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数3~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価のアルコール単量体、その他の2価のアルコール単量体、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラール、1, 4-サルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の3価以上の高級アルコール単量体を挙げることができる。

【0035】

また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸成分としては、例えばパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~

22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した2価の有機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸からの二量体、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボン酸-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸エンボール三量体、これらの酸の無水物等の3価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることができる。

【0036】

さらにエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物等があり、例えば、エポミックR362、R364、R365、R366、R367、R369(以上、三井石油化学工業社製)、エポトートYD-011、YD-014、YD-904、YD-017(以上、東都化成社製)、エポコート1002、1004、1007(以上、シェル化学社製)等の市販のものがある。

【0037】

着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、ハンザイエローG、ローダミン6Gレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔料など、従来公知の染顔料を単独あるいは混合して使用し得る。

【0038】

また、トナーは、通常使用されるトナーと同様に摩擦帯電性を制御する目的で含有せしめる薬剤を含有していても何ら不都合はない。そうした、いわゆる極性制御剤としては、例えばモノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のCo、Cr、Fe、Zn等の金属錯体等を単独または混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。カラートナーに使用される極性制御剤は無色であることが必要であり、極性

を有するポリマー型の極性制御性物質は好ましく用いられる。

【0039】

本発明に使用されるトナーには流動性改質剤を添加することができる。流動性改質剤の例としては、有機樹脂微粒子、金属石鹸など、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤、或いは酸価セリウム、炭化ケイ素などの研磨剤、一般に流動性改質の目的に用いられる公知の金属酸化物、代表的には酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの酸化金属微粒子、およびその表面を疎水化した粒子などである。これらのいずれの微粉末もその表面を疎水化することは流動性の面で優れた効果をもたらす。表面を疎水化処理するためには、例えば、シランカップリング剤やシリル化剤として一般に知られる珪素化合物を粒子表面と接触、反応させることができる。

【0040】

疎水化剤としては例えばクロロシラン類としては代表的にトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、プロピルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、トリプロピルクロロシランなどアルキルクロロシラン、フェニルクロロシランなど。そのフッ素置換体としてフルオロアルキルクロロシラン、パーフルオロアルキルクロロシランの類。シリルアミン類としては、代表的にヘキサメチルジシラザン、ジエチルアミノトリメチルシランなど。シリルアミド類としては、代表的にN，O-ビストリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミドなど。また、アルコキシシラン類として、メチルトリアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、トリメチルアルコキシシラン、エチルジアルコキシシラン、ジエチルアルコキシシラン、トリエチルアルコキシシラン、プロピルトリアルコキシシラン、ジプロピルジアルコキシシラン、トリプロピルアルコキシシランなど、アルキルクロロシランや、フェニル基を有するフェニルアルコキシシランなど。また、そのフッ素置換体としてフルオロアルキルアルコキシシランの類、パーフルオロアルキルアルコキシシランなど。シリコーンオイルとして、ジメチルシリコーンオイル、およびその誘導体、フッ素置換

体、ジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンなどのシロキサン類など。これらの一般公知の疎水化剤として用いられる化合物が全て使用できる。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はここに例示される実施例に限定されるものではない。また部は重量部を表す。

【0042】

<キャリアの製造例>

製造例 1

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）10部、シラノール含有メチルシリコーン樹脂（SiOH含有量1重量%、MW15000）の固形分濃度20重量%トルエン溶液を固形分量10部相当とを混合、溶解し、さらに酢酸を用いてpH4とし、50℃にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対して、エトキシトリメチルシラン（信越シリコーン社製、LS-875）を5部加え、さらにカーボンブラック（BP2000）5部、メタノール80部、アセトン80部、トルエン80部にて希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。この液体の固形分に対して5部のクエン酸を溶解し、流動床乾燥装置にてフェライト芯材に対して塗布し、ナイロン-シリコーン樹脂混合被覆層を設けた。得られた粉体は、210℃にて2時間加熱乾燥し、被覆層の厚さ0.6 μ mのキャリアAを得た。尚、キャリアの被覆層の膜厚の測定は、キャリアを破碎し、走査型電子顕微鏡で観察して求めた。

【0043】

上記キャリアの電気抵抗率は、次の方法により測定した。

図1に示すように、電極間距離2mm、表面積2×4cmの一对の平行平板電極（12a）、（12b）を収容したフッ素樹脂製容器からなるセル（11）にキャリア（13）を充填し、両極間に100Vの直流電圧を印加し、ハイレジスタンスメーター4329A（横川ヒューレットパカード株式会社製）にて直流抵抗を測定し、電気抵抗率RのLog R・ Ω cmを算出する。印加電圧は100Vおよび500Vにおける抵抗率を測定した。

このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.2 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.4 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。

また、キャリアの収率は、目開き $63 \mu\text{m}$ のメッシュふるいに作成したキャリアを入れ、これを振動式篩分け器にかけて篩分けし、メッシュを通過したものの割合を測定した。

このキャリアの収率は、 87% であった。

【0044】

製造例 2

製造例 1 において、エトキシトリメチルシランをジエトキシジエチルシラン（信越シリコン社製、LS-2400）とすること以外は、すべて同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu\text{m}$ のキャリア B を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.1 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.3 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。また、このキャリアの収率は、 85% であった。

【0045】

製造例 3

製造例 1 において、エトキシトリメチルシランをジエトキシジフェニルシラン（信越シリコン社製、LS-5990）とすること以外は全て同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu\text{m}$ のキャリア C を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.3 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.7 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。また、このキャリアの収率は、 90% であった。

【0046】

製造例 4

製造例 1 において、エトキシトリメチルシランをジメトキシジメチルシラン（信越シリコン社製、LS-520）とすること以外は全て同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu\text{m}$ のキャリア D を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.6 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.5 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は、 88% であった。

【0047】

製造例 5

製造例 1 において、エトキシトリメチルシランをトリメチルシラノール（信越シリコン社製、LS-310）とすること以外は全て同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア E を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.6\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.4\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。またこのキャリアの収率は 89% であった。

【0048】

製造例 6

製造例 1 において、用いるシリコン樹脂を SiOH 含有量 6 重量%、分子量 MW5000 のメチルフェニルシリコン樹脂とする以外はすべて同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア F を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.1\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.2\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 87% であった。

【0049】

製造例 7

製造例 6 において、メトキシメチル化ポリアミド固形分 7 部、シラノール型メチルフェニルシリコン樹脂の固形分 13 部とする以外は全て同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア G を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $15.4\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $14.8\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、キャリアの収率は、88% であった。

【0050】

製造例 8

製造例 6 において、メトキシメチル化ポリアミド固形分 13 部、シラノール型メチルフェニルシリコン樹脂の固形分 7 部とする以外は全て同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア H を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.0\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.1\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 85% であった。

【0051】

製造例 9

製造例 6 において、さらにヘキサブトキシメチル化メラミン、トルエン、ブタ

ノール混合溶液の固形分量 2 部相当を添加し、同様に被覆層を形成して被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア粒子 I を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\text{Log } R$ は $14.9\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.2\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 86% であった。

【0052】

製造例 10

製造例 6 において、さらにテトラブトキシメチル化ベンゾグアナミンのトルエン、ブタノール混合溶液の固形分量 2 部相当を添加し、同様に被覆層を形成して被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア粒子 J を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\text{Log } R$ は $15.1\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $13.8\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 87% であった。

【0053】

製造例 11

製造例 6 において、クエン酸に代えてアジピン酸を用いる以外はすべて同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア K を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\text{Log } R$ は $14.4\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $14.0\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。またこのキャリアの収率は 82% であった。

【0054】

製造例 12

製造例 6 において、コート液に疎水性シリカ R972 の 20 部を添加し、ホモジナイザーで 20 分間分散して得られたコート液を用いて、被覆層を形成する以外はすべて同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア L を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\text{Log } R$ は $14.7\ \Omega\text{cm}$ (50V/mm)、 $14.4\ \Omega\text{cm}$ (250V/mm) であった。また、このキャリアの収率は 88% であった。

【0055】

製造例 13

製造例 6 において、コート液に粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子 10 部を添加し、これをホモジナイザーで同様に分散して得られたコート液を用い、被覆層を形成する以外はすべて同様にして被覆層の厚さ $0.6\ \mu\text{m}$ のキャリア M を

得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $15.2 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.5 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は88%であった。

【0056】

製造例 14

製造例 1 において、エトキシトリメチルシランを用いないこと以外は、すべて同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu \text{ m}$ のキャリア N を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $14.1 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $13.3 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は56%であった。

【0057】

製造例 15

製造例 1 において、シリコーン樹脂を用いない以外はすべて同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu \text{ m}$ のキャリア O を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $13.7 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $12.6 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は62%であった。

【0058】

製造例 16

製造例 1 において、 200°C での追加熱をしない以外は、すべて同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu \text{ m}$ のキャリア P を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $10.1 \Omega \text{ cm}$ (50 V/mm)、 $8.2 \Omega \text{ cm}$ (250 V/mm)であった。またこのキャリアの収率は87%であった。

【0059】

製造例 17

メトキシメチル化ポリアミド（ナガセケムテック株式会社製、EF30T）10部、レゾール型フェノール樹脂（住友ベークライト、PR51283）の固形分2部をメタノール80部に溶解し、さらに酢酸を用いて $\text{pH} 4$ とし、 50°C にて3時間還流した。この溶液の固形分量に対して、エトキシトリメチルシラン（信越シリコーン社製、LS-875）を5部加え、さらにカーボンブラック（BP2000）5部、疎水性シリカ微粒子（R972、日本アエロジル社）20部

を加え、さらに、メタノール 80 部、アセトン 80 部で希釈した液体をホモジナイザーで攪拌、分散して、コート液を得た。以下、製造例 1 と同様にして被覆層の厚さ $0.6 \mu\text{m}$ のキャリア Q を得た。このキャリアの電気抵抗率 R の $\log R$ は $13.7 \Omega\text{cm}$ (50 V/mm)、 $12.9 \Omega\text{cm}$ (250 V/mm) であった。またこのキャリアの収率は 85% であった。

【0060】

実施例 1

製造例 1 で作成したキャリア A93 部と IPSIO Color 8000 用黒トナー 7 部を混合し、現像剤とし、これを IPSIO Color 8000 に装填して、画像面積率 12%、文字画像チャートを用いて 10 万枚の連続プリント試験を行なった。

【0061】

[評価]

(1) 帯電量及び地肌汚れ

試験開始時、および、10 万枚プリント終了時の現像剤を少量抜き出し、この現像剤中のキャリアの帯電量を測定した。また、10 万枚プリント終了時の画像の地肌汚れ、現像剤の帯電量を同様に測定した。さらに、 40°C 、90% Rh 下でのキャリアの帯電量、及び 1 週間放置後のキャリアの帯電量を同様に測定した。

現像剤の帯電量は、現像装置のスリーブ上から少量の現像剤を採取し、或いは上記環境下のものを採取し、公知のブローオフ法に基づいて行なった。

地肌汚れの評価は目視評価で 4 段階の評価とした。

(2) 被覆層摩耗率

被覆層摩耗率は、試験開始時のキャリアの被覆層厚を 100 としたときの 10 万枚ラン後のキャリア被覆層厚の比率を求め、試験開始時と比べたときの減少分で表した。キャリア被覆層厚の測定は、破碎したキャリアの断面を走査型電子顕微鏡で観察して求めた。

(3) スペント量

スペント量は、現像剤から分離したキャリア 1 g を MEK、トルエンの 1:1

混合溶液 10 g に溶解し、その上澄み液を分光光度計にて 320 nm～700 nm の吸光度を測定し、その平均の吸光度を評価した。

評価結果を表 1 に示す。表中記載の記号は◎：大変良好、○：良好、△：若干不良、×：不良（×は許容不可のレベル）とした。

【0062】

実施例 2～13、比較例 1～4

実施例 1 においてキャリア A に換えてキャリア B～Q をそれぞれ用いて（表 1 参照）、同様に現像剤とし、画像評価を行なった。結果を同様に表 1 に示す。

【0063】

【表 1】

	使用 キャリア (-μC/g)	初期現像 剤帯電量	初期 地肌 汚れ	10万枚ブリ ント終了時 現像剤帯電量 (-μC/g)	10万枚ブリ ント終了時 地肌汚れ	40°C・ 90%Rh下 帯電量 (-μC/g)	被覆層 摩耗率 (%)	1週間放 置後現像 剤帯電量 (-μC/g)	スペント量 (%)
実施例1	キャリアA	26.5	◎	19.6	◎	17.9	18	16.8	82.4
実施例2	キャリアB	26.3	◎	19.9	◎	17.2	19	16.5	82.7
実施例3	キャリアC	26.1	◎	19.2	◎	17.7	17	16.4	82.3
実施例4	キャリアD	26.4	◎	19.6	◎	17.8	18	16.9	82.8
実施例5	キャリアE	26.5	◎	19.5	◎	17.6	18	16.8	82.9
実施例6	キャリアF	24.1	◎	19.5	◎	12.6	12	15.6	79.1
実施例7	キャリアG	19.2	○	16.8	◎	15.8	13	14.9	84.4
実施例8	キャリアH	28.1	◎	22.6	◎	19.8	15	17.2	83.2
実施例9	キャリアI	32.6	◎	29.5	◎	24.8	8	22.4	85.4
実施例10	キャリアJ	30.4	◎	27.8	◎	21.5	9	18.3	84.2
実施例11	キャリアK	27.1	○	26.8	◎	24.9	8	21.5	83.1
実施例12	キャリアL	29.6	○	31.7	◎	25.7	2	25.2	82.6
実施例13	キャリアM	28.8	◎	29.6	◎	25.2	1	24.0	87.2
比較例1	キャリアN	26.1	◎	18.9	○	8.3	25	9.0	82.1
比較例2	キャリアO	21.2	○	11.9	×	2.6	65	3.9	65.4
比較例3	キャリアP	22.1	△	8.7	×	1.7	70	1.8	49.3
比較例4	キャリアQ	16.7	○	12.1	×	9.2	8	9.4	70.5

【0064】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明により、被覆層のアルコキシアルキル化ポリアミドおよびそれと相互に反応性を有する樹脂を用いた被覆層を設けたキャリアによって、帯電性、被覆層の摩耗性に優れたキャリアが提供される。

また、本発明は、上記反応性を有する樹脂としてシラノールおよび／または加

水分解可能な基を有するシリコン樹脂を用い、一般式 $C_n H_{2n+1} -$ (n は 1 ~ 4 の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する 1 官能または 2 官能シラン化合物を加えたことにより、好ましくはコート後の加温工程で触媒を作用させることにより、帯電の耐久性、使用環境による変化を低減することが可能となり、信頼性に優れ、さらに生産性向上が可能なキャリアを提供できるという優れた効果を奏する。

さらに、本発明は、上記キャリアを用いた現像剤、及び該現像剤を用いて現像する現像部を有するプロセスカートリッジを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

キャリアの電気低効率を測定するためのセル

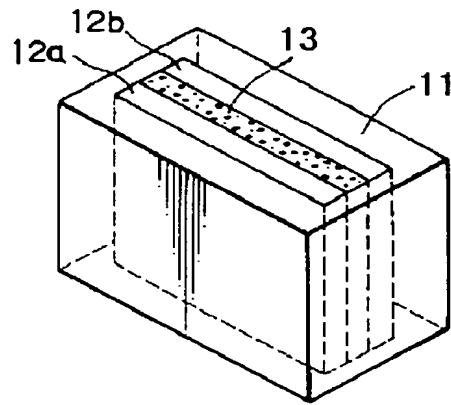
【符号の説明】

- 1 1 セル
- 1 2 a 平行平板電極
- 1 2 b 平行平板電極
- 1 3 キャリア

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 初期、連続プリント後、高温高湿下、及び経時においても帯電性、耐地肌汚れ、帯電の耐久性に優れ、使用環境による変化がなく、信頼性に優れた静電荷像現像用キャリア、該キャリアとトナーからなる静電潜像現像剤、及び該キャリアを用いたプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 磁性を有する微粉体表面に被覆層を有する形態を有し、該被覆層が、(i) N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と、(ii) 少なくとも、シラノール基および／または加水分解可能な基を有し該N-アルコキシアルキル化ポリアミド樹脂と反応可能なシリコン樹脂を含む樹脂と、(iii) 一般式 C_nH_{2n+1} (nは1～4の整数) で表される基またはフェニル基を末端に有する1官能または2官能シラン化合物、との混合物から得られる縮合物を含有することを特徴とする静電潜像現像用キャリア。

【選択図】 なし

特願 2003-068081

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー